

- 1 -

### Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln zur Herstellung von Formkörpern mit regelmäßig angeordneten Kavitäten, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit regelmäßig angeordneten Kavitäten und die entsprechenden Formkörper.

Formkörper mit regelmäßig angeordneten Kavitäten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Materialien, die dreidimensionale photonische Strukturen aufweisen. Unter dreidimensionalen photonischen Strukturen werden i. a. Systeme verstanden, die eine regelmäßige, dreidimensionale Modulation der Dielektrizitätskonstanten (und dadurch auch des Brechungsindex) aufweisen. Entspricht die periodische Modulationslänge in etwa der Wellenlänge des (sichtbaren) Lichtes, so tritt die Struktur mit dem Licht nach Art eines dreidimensionalen Beugungsgitters in Wechselwirkung, was sich in winkelabhängigen Farberscheinungen äußert. Ein Beispiel hierfür stellt der in der Natur vorkommende Edelstein Opal dar, der aus einer dichtest gepackten Kugelpackung aus Siliciumdioxidkugeln besteht und dazwischen liegenden Hohlräumen, die mit Luft oder Wasser gefüllt sind. Die hierzu inverse Struktur entsteht gedanklich dadurch, dass in einem massiven Material regelmäßige sphärische Hohlvolumina in einer dichtesten Packung angeordnet werden. Ein Vorteil von derartigen inversen Strukturen gegenüber den normalen Strukturen ist das Entstehen von photonischen Bänderlücken bei bereits viel geringeren Dielektrizitätskonstantenkontrasten (K. Busch et al. Phys. Rev. Letters E, 198, 50, 3896).

Dreidimensionale inverse Strukturen können durch eine Templatsynthese hergestellt werden:

- Als Struktur gebende Template werden monodisperse Kugeln in einer dichtesten Kugelpackung angeordnet.
- Die Hohlvolumina zwischen den Kugeln werden durch Ausnutzung von Kapillareffekten mit einem gasförmigen oder flüssigen Precursor oder einer Lösung eines Precursors befüllt.
- Der Precursor wird (thermisch) in das gewünschte Material umgesetzt.

35

- 2 -

- Die Template werden entfernt, wobei die inverse Struktur zurückbleibt.

In der Literatur sind viele solcher Verfahren bekannt. Beispielsweise können  $\text{SiO}_2$ -Kugeln in eine dichteste Packung arrangiert werden, die Hohlvolumina mit Tetraethylorthotitanat enthaltenden Lösungen befüllt werden. Nach mehreren Temperschritten werden in einem Ätzprozess mit HF die Kugeln entfernt, wobei die inverse Struktur aus Titandioxid zurückbleibt (V. Colvin et al. *Adv. Mater.* 2001, 13, 180).

De La Rue et al. (De La Rue et al. *Synth. Metals*, 2001, 116, 469) beschreiben die Herstellung von inversen, aus  $\text{TiO}_2$  bestehenden Opalen nach folgender Methodik: Eine Dispersion von 400 nm großen Polystyrolkugeln wird auf einem Filterpapier unter einer IR-Lampe getrocknet. Der Filterkuchen wird mit Ethanol abgesaugt, in eine Glovebox überführt und mittels einer Wasserstrahlpumpe mit Tetraethylorthotitanat infiltriert. Das Filterpapier von dem Latex-Ethoxid-Komposit vorsichtig entfernt und der Komposit in einen Rohrofen überführt. In dem Rohrofen findet bei 575 °C die 8 h dauernde Calzinierung in einem Luftstrom statt, wodurch aus dem Ethoxid Titandioxid gebildet wird und die Latexpartikel herausgebrannt werden. Es bleibt eine inverse Opalstruktur aus  $\text{TiO}_2$  zurück.

Martinelli et al. (M. Martinelli et al. *Optical Mater.* 2001, 17, 11) beschreiben die Herstellung von inversen  $\text{TiO}_2$ -Opalen mittels Verwendung von 780 nm und 3190 nm großen Polystyrolkugeln. Eine regelmäßige Anordnung in einer dichtesten Kugelpackung wird durch 24 -48-stündiges Zentrifugieren der wässrigen Kugeldispersion bei 700 - 1000 U/min und nachfolgendes Dekantieren, gefolgt von Lufttrocknung erreicht. Die regelmäßig angeordneten Kugeln werden auf einem Filter auf einem Büchnertrichter mit Ethanol angefeuchtet und dann tropfenweise mit einer ethanolischen Lösung von Tetraethylorthotitanat versehen. Nach einsickern der Titanatlösung wird die Probe in einem Vakuumexsikkator über 4 - 12 Stunden getrocknet. Diese Befüllungsprozedur wird 4 bis 5-mal wiederholt. Die Polystyrolkugeln werden anschließend bei 600 °C - 800 °C über 8 - 10 Stunden herausgebrannt.

- 3 -

Stein et al. (A. Stein et al. *Science*, 1998, 281, 538) beschreiben die Synthese von inversen  $\text{TiO}_2$ -Opalen ausgehend von Polystyrolkugeln eines Durchmessers von 470 nm als Template. Diese werden in einem 28-stündigem Prozess hergestellt, einer Zentrifugierung unterzogen und Luft getrocknet. Danach werden die LaticesTemplate auf ein Filterpapier aufgebracht. In das Latextemplate wird über einen Büchnertrichter, der an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist, Ethanol eingesogen. Danach erfolgt tropfenweise Zugabe von Tetraethylorthotitanat unter Absaugen. Nach Trocknen im Vakuum Exsikkator über 24 h werden die Latices bei 575 °C über 12 h im Luftstrom herausgebrannt.

10

Vos et al. (W. L. Vos et al. *Science*, 1998, 281, 802) stellen inverse  $\text{TiO}_2$ -Opale her, indem sie Polystyrolkugeln mit Durchmessern von 180 - 1460 nm als Template verwenden. Zur Einstellung der dichtesten Kugelpackung der Kugeln wird eine Sedimentationstechnik verwendet, die mit Zentrifugieren über einen Zeitraum von bis zu 48 h unterstützt wird. Nach langsamem Evakuieren zur Trocknung der Templatstruktur wird diese in einer Glovebox mit einer ethanolischen Lösung von Tetra-n-propoxyorthotitanat versetzt. Nach ca. 1 h wird das infiltrierte Material an die Luft gebracht, um den Precursor zu  $\text{TiO}_2$  reagieren zu lassen. Diese Prozedur wird achtmal wiederholt, um eine vollständige Füllung mit  $\text{TiO}_2$  zu gewährleisten. Danach wird das Material bei 450 °C calziniert.

20

25

30

35

Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, sind in der Deutschen Patentanmeldung DE-A-10145450 beschrieben. Die Verwendung solcher Kern-Mantel-Partikel, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist als Template zur Herstellung inverser Opalstrukturen und ein Verfahren zur Herstellung inverser opalartiger Strukturen unter Einsatz solcher Kern-Mantel-Partikel ist in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 10245848.0 beschrieben. Die beschriebenen Formkörper mit regelmäßigen angeordneten Kavitäten (d.h. inverser Opalstruktur) besitzen vorzugsweise Wände aus Metalloxiden oder aus Elastomeren. Folglich

sind die beschriebenen Formkörper entweder hart und spröde oder zeigen elastomeren Charakter mit geringer mechanischer Belastbarkeit.

In der älteren deutschen Patentanmeldung DE 10341198.4 sind Formkörper beschrieben, deren mechanische Eigenschaften besonders vorteilhaft sind. Dabei werden Kern-Mantel-Partikel, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und mit dem Kern über eine Zwischenschicht verbunden ist und der Mantel thermoplastische Eigenschaften aufweist, zur Herstellung von Formkörpern mit , regelmäßig angeordneten Kavitäten verwendet.

Jetzt wurde überraschend gefunden, dass es möglich ist Formkörpern mit , regelmäßig angeordneten Kavitäten, die eine Carbon-Matrix aufweisen zu erhalten, wenn geeignete Kern-Mantel-Partikel bei der Herstellung als Template verwendet werden.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen aus einem abbaubaren Polymeren besteht und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und deren Mantel zu einer Carbon-Matrix pyrolysiert werden kann, zur Herstellung von Formkörpern mit , regelmäßig angeordneten Kavitäten.

Unter einer Carbon-Matrix werden dabei Materialien verstanden, die denen von Carbon-Fasern weitgehend entsprechen. In einem Extremfall handelt es sich bei der erfindungsgemäßen Carbon-Matrix um elementaren Kohlenstoff, vorzugsweise amorpher oder teilkristalliner Form, wobei die kristallinen Anteile in der Graphit-Modifikation oder Graphit ähnlichen Modifikationen, wie Fullerenen, Carbon-Nanotubes und ähnlichen Graphitartigen Strukturen vorliegen. In einer anderen extremen Ausprägung der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der Carbon-Matrix um Leiterpolymere, wie beispielsweise Polyimide, die sich bei der thermischen Kondensation von Polyacrylnitril bilden. Im Regelfall handelt es sich bei

- 5 -

der Carbon-Matrrix jedoch um ein Material, dessen chemischer Aufbau zwischen diesen beiden extremen liegt. Es wird vermutet, dass ähnlich der Situation bei Rußen in den Materialen wechselnde Anteile polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe vorliegen können, die mit imidischen Funktionen versehen sind.

5

Um die Bildung der Carbon-Matrix zu erleichtern ist es erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt, wenn in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel aus im wesentlichen unvernetzten organischen Polymeren besteht, die über eine zumindest teilweise vernetzte Zwischenschicht auf den Kern aufgepfpft sind, wobei der Mantel vorzugsweise im wesentlichen aus Polyacrylnitril (PAN) bzw. Polymethacrylnitril oder Copolymeren, die Polyacrylnitril bzw. Polymethacrylnitril enthalten, wie Polystyrolacrylnitril (PSAN), gebildet wird. Dabei zersetzt PAN sich bereits bei Temperaturen von 250-280°C zu einer geeigneten Carbon-Matrix.

10

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit, regelmäßig angeordneten Kavitäten, dadurch gekennzeichnet, dass Kern-Mantel-Partikel, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen aus einem abbaubaren Polymeren besteht und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und deren Mantel zu einer Carbon-Matrix 20 pyrolysiert werden kann, unter Anwendung einer mechanischen Kraft und erhöhter Temperatur zu Formkörpern, vorzugsweise Filmen verarbeitet 25 werden und anschließend die Kerne durch Abbau entfernt werden und der Mantel bei erhöhter Temperatur zu einer Carbon-Matrix zersetzt wird.

20

25

30

35

Dabei ist es erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt, wenn in den Kern-Mantel-Partikeln der abbaubare Kern thermisch abbaubar ist und aus Polymeren besteht, die entweder thermisch depolymerisierbar sind, d.h. unter Temperatureinwirkung in ihre Monomere zerfallen oder der Kern aus Polymeren besteht, die beim Abbau in niedermolekulare Bestandteile

- 6 -

zerfallen, die von den Monomeren verschieden sind. Wichtig ist dabei, dass der Abbau der Kernpolymere bei einer Temperatur erfolgt die gleich oder niedriger ist als die Temperatur bei der sich die Carbon-Matrix bildet. Geeignete Polymere finden sich beispielsweise in der Tabelle „Thermal Degradation of Polymers“ in Brandrup, J. (Ed.): Polymer Handbook. Chichester Wiley 1966, S. V-6 – V-10, wobei alle Polymere geeignet sind, die flüchtige Abbauprodukte liefern. Der Inhalt dieser Tabelle gehört ausdrücklich zur Offenbarung der vorliegenden Anmeldung.

10 Geeignete thermisch abbaubare Polymere sind insbesondere

- Poly(styrol) und Derivate, wie Poly( $\alpha$ -methylstyrol) bzw. Poly(styrol)-derivate, die am aromatischen Ring Substituenten tragen, wie insbesondere teil- oder perfluorierte Derivate,
- Poly(acrylat)- und Poly(methacrylat)-derivate sowie deren Ester, insbesondere bevorzugt Poly(methylmethacrylat) oder Poly(cyclohexylmethacrylat), bzw. Copolymeren dieser Polymere mit anderen abbaubaren Polymeren, wie vorzugsweise Styrol-Ethylacrylat-Copolymeren oder Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Copolymeren,
- Polybutadien und Copolymeren mit anderen der hier genannten Monomeren,
- Cellulose und Derivate wie oxidierte Cellulose und Cellulosetriacetat,
- Polyketone, wie z.B. Poly(methylisopropenylketon) oder Poly(methylvinylketon),
- Polyolefine, wie z.B. Polyethylen und Polypropylen, Polyisopren, Polyolefinoxide, wie zu.B. Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid, Polyethylenterephthalat, Polyformaldehyd, Polyamide, wie Nylon 6 und Nylon 66, Polyperfluoroglucarodiamidin, P10perfluorpolyolefine, wie P10perfluorpropylen, Polyperfluorohepten,
- Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polyvinylcyclohexanon, Polyvinylbutyrat, Polyvinylfluorid

- 7 -

Insbesondere bevorzugt ist dabei der Einsatz von Poly(styrol) und Derivaten, wie Poly( $\alpha$ -methylstyrol) bzw. Poly(styrol)-derivate, die am aromatischen Ring Substituenten tragen, wie insbesondere teil- oder perfluorierte Derivaten, Poly(acrylat)- und Poly(methacrylat)-derivaten sowie deren Estern, insbesondere bevorzugt Poly(methylmethacrylat) oder Poly(cyclohexylmethacrylat), bzw. Copolymeren dieser Polymere mit anderen abbaubaren Polymeren, wie vorzugsweise Styrol-Ethylacrylat-Copolymeren oder Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Copolymeren, und Polyolefinen, Polyolefinoxiden, Polyethylenterephthalat, Polyformaldehyd, Polyamiden, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid oder Polyvinylalkohol.

In einer anderen ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht der Kern aus Polymeren, die durch UV-Strahlung abgebaut werden können. Zu nennen sind hier insbesondere Poly(tert-butylmethacrylat), Poly(methylmethacrylat), Poly(n-butylmethacrylat) und Copolymeren, die eines dieser Polymere enthalten.

Andere Formkörper mit, regelmäßig angeordneten Kavitäten die in eine Carbon-Matrix eingebettet sind, werden in A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, Science 282 (1998) 897-901 beschrieben. Partikel mit einer amorphen Kohlenstoff-Matrix werden dabei erhalten, indem zuerst  $\text{SiO}_2$ -Kugeln zu einer Opalstruktur geordnet werden, und diese über 2 Tage mit einem Phenolharz getränkt werden. Anschließend wird das Harz über 7 Tage gehärtet, der getränkte Opal mechanisch von dem umgebenden Harz getrennt, das  $\text{SiO}_2$  durch HF-Ätzen entfernt und die Matrix wird anschließend bei 900°C zu Kohlenstoff gebrannt.

In M. W. Perpall, K. Prasanna, U. Perera, J. DiMaio, J. Ballato, St. H. Foulger, D. W. Smith, Langmuir 2003, 19, 7153 - 7156 wird eine Herstellmethode für inverse pale aus glasartigem Kohlenstoff beschrieben. Dazu wird eine Opalstruktur aus Silica-Partikeln hergestellt und diese durch Sintern vernetzt. Anschließend werden die Opal-Poren mit Bis-(ortho-divinylbenzol)-Monomeren getränkt, diese ausgehärtet, das  $\text{SiO}_2$

- 8 -

durch HF-Ätzen entfernt und die Matrix anschließend zu Kohlenstoff gebrannt.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln bei der Herstellung von Formkörpern mit Kavitäten führt dabei insbesondere zu folgenden Vorteilen:

- es können großflächige Bereiche hoher Ordnung im Templat erhalten werden, wobei insbesondere eine gleichmäßige Orientierung der (111)-Netzebene parallel zur Formkörperoberfläche gewährleistet werden kann,
- der zugehörige Prozess kann großtechnisch, wenn erforderlich auch kontinuierlich durchgeführt werden,
- der zugehörige Prozess lässt sich aufgrund der möglichen Produktionsgeschwindigkeit und den im Vergleich zu ähnlichen bekannten Verfahren geringen Energiekosten wirtschaftlich führen,
- die Mantel-Polymeren können ineinander verschlaufen und so die regelmäßige Kugelanordnung im Templat mechanisch stabilisieren,
- da der Mantel – vorzugsweise durch Aufpropfung – über eine Zwischenschicht fest mit dem Kern verbunden ist, können die Template über Schmelzprozesse verarbeitet werden,
- die resultierenden Formkörper zeichnen sich durch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere Zugfestigkeit aus,
- die resultierenden Formkörper zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit aus,
- die resultierenden Formkörper zeichnen sich durch elektrische Leitfähigkeit aus,
- die resultierenden Formkörper können aufgrund ihrer mechanischen Stabilität ohne zusätzlichen Träger verwendet werden,

35

- 9 -

- resultierende Formkörper mit ellipsoiden Poren können gezielt hergestellt werden und insbesondere zur Ausnutzung anisotroper Effekte als photonisches Material eingesetzt werden.

5 Auch die mit der erfindungsgemäßen Verwendung erhältlichen Produkte sind daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Beansprucht werden daher auch Formkörper mit , regelmäßig angeordneten Kavitäten die in eine Carbon-Matrix eingebettet sind, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie nach dem erfindungsgemäßen 10 Verfahren erhältlich sind.

Zur Erzielung des erfindungsgemäßen optischen oder photonischen Effektes ist es wünschenswert, dass die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 nm bis etwa 15 2000 nm aufweisen. Dabei kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 bis 20 nm, vorzugsweise 5 bis 10 nm, aufweisen. In diesem Fall können die Kerne als "Quantum dots" bezeichnet werden; sie zeigen die entsprechenden aus der Literatur bekannten Effekte. Zur Erzielung von 20 Farbeffekten im Bereich des sichtbaren Lichtes ist es von besonderem Vorteil, wenn die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 50 – 800 nm aufweisen. Insbesondere bevorzugt werden Partikel im Bereich von 100 – 600 nm und ganz 25 besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 450 nm eingesetzt, da bei Teilchen in diesem Größenordnungsbereich (in Abhängigkeit des in der photonischen Struktur erzielbaren Brechungsindexkontrastes) die Reflektionen verschiedener Wellenlängen des sichtbaren Lichtes sich deutlich voneinander unterscheiden und so die für optische Effekte im 30 sichtbaren Bereich besonders wichtige Opaleszenz besonders ausgeprägt in verschiedensten Farben auftritt. In einer Variante der vorliegenden Erfindung ist es jedoch auch bevorzugt, vielfache dieser bevorzugten Teilchengröße einzusetzen, die dann zu Reflexen entsprechend der 35 höheren Ordnungen und damit zu einem breiten Farbenspiel führen.

- 10 -

Die Kavitäten der erfindungsgemäßen Formkörper weisen dann jeweils entsprechende mittlere Durchmesser auf, welche in etwa identisch mit dem Durchmesser der Kerne sind. Der Kavitätsdurchmesser entspricht damit bei bevorzugten Kern-Mantel-Verhältnissen der Partikel in etwa 2/3 des Kern-Mantel-Partikeldurchmessers. Insbesondere bevorzugt ist es erfindungsgemäß, wenn der mittlere Durchmesser der Kavitäten im Bereich von etwa 50 – 500 nm, bevorzugt im Bereich von 100 – 500 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 280 nm liegt.

10

In einer bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung sind die Kavitäten dabei nicht kugelförmig, sondern Weisen eine Anistropie auf (vgl. Figur 1). Entsprechende Formkörper mit ausgerichteten ellipsoiden Kavitäten sind daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Ellipsoid bedeutet dabei im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass die Poren in mindestens einer Raumrichtung einen anderen Durchmesser aufweisen als in den anderen Raumrichtungen und folglich nicht kugelförmig sind. Ausgerichtet bedeutet, dass die räumliche Ausrichtung der Poren der Gestalt ist, dass die abweichenden Durchmesser in verschiedenen Poren annähernd parallel zueinander ausgerichtet vorliegen.

25

Es hat sich gezeigt, dass entsprechende Formkörper besonders gut zu erhalten sind, wenn in einem ersten Schritt, wie oben beschrieben, die Kerne entfernt werden und in einem zweiten zeitlich versetzt stattfindendem Schritt die Carbon-Matrix erzeugt wird. Auch bei gleichzeitiger Durchführung beider Schritte können Formkörper mit ellipsoiden Poren erhalten werden.

35

Sollen die Poren möglichst kugelförmig sein, so bietet sich ein Herstellverfahren an, bei dem in einem ersten Schritt die Matrix vorkondensiert wird und die Kerne erst in einem zweiten nachfolgenden

- 11 -

Schritt entfernt werden. Beispielsweise kann das Templatmaterial zuerst bei einer Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur der Kerne getempert werden.

5 Bei der Zwischenschicht handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung um eine Schicht vernetzter oder zumindest teilweise vernetzter Polymere. Dabei kann die Vernetzung der Zwischenschicht über freie Radikale, beispielsweise induziert durch UV-10 Bestrahlung, oder vorzugsweise über di- bzw. oligofunktionelle Monomere erfolgen. Bevorzugte Zwischenschichten dieser Ausführungsform enthalten 0,01 bis 100 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,25 bis 10 Gew.-%, di- bzw. oligofunktionelle Monomere. Bevorzugte di- bzw. 15 oligofunktionelle Monomere sind insbesondere Isopren und Allylmethacrylat (ALMA). Eine solche Zwischenschicht vernetzter oder zumindest teilweise vernetzter Polymere hat vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 10 bis 20 nm. Fällt die Zwischenschicht dicker aus, so wird der Brechungsindex der Schicht so gewählt, dass er entweder dem Brechungsindex des Kernes oder dem Brechungsindex des Mantels 20 entspricht.

25 Werden als Zwischenschicht Copolymere eingesetzt, die, wie oben beschrieben, ein vernetzbares Monomer enthalten, so bereitet es dem Fachmann keinerlei Probleme, entsprechende copolymerisierbare Monomere geeignet auszuwählen. Beispielsweise können entsprechende copolymerisierbare Monomere aus einem sogenannten Q-e-Schema 30 ausgewählt werden (vgl. Lehrbücher der Makromolekularen Chemie). So können mit ALMA vorzugsweise Monomere, wie Methylmethacrylat und Acrylsäuremethylester polymerisiert werden. In diesem Fall kann die Zwischenschicht zusammen mit dem Kern abgebaut werden.

35 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, werden Mantelpolymere direkt, über eine

- 12 -

entsprechende Funktionalisierung des Kernes, an den Kern aufgepropft. Die Oberflächenfunktionalisierung des Kernes bildet dabei die erfindungsgemäße Zwischenschicht.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Mantel dieser Kern-Mantel-Partikel aus im wesentlichen unvernetzten organischen Polymeren, die bevorzugt über eine zumindest teilweise vernetzte Zwischenschicht auf den Kern aufgepropft sind. Der Kern kann aus den verschiedensten Materialien bestehen. Wesentlich ist im Sinne der vorliegenden Erfindung 10 nur, dass die Kerne sich unter Bedingungen bei denen das Wandmaterial stabil oder carbonisierbar ist, entfernen lassen. Die Auswahl geeigneten Kern/Mantel/Zwischenschicht-Wandmaterial-Kombinationen bereitet dem Fachmann dabei keinerlei Schwierigkeiten.

15 Weiter ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn der Kern der Kern-Mantel-Partikel aus einem Material besteht, das entweder nicht oder bei einer Temperatur oberhalb der Fließtemperatur des Mantelmaterials fließfähig wird. Dies kann erreicht werden durch den Einsatz polymerer Materialien 20 mit entsprechend hoher Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), vorzugsweise vernetzter Polymere.

25 Die Wand des Formkörpers mit, regelmäßig angeordneten Kavitäten wird aus der oben beschriebenen Carbon-Matrix gebildet.

30 In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers mit, regelmäßig angeordneten Kavitäten wird in einem ersten Schritt durch Anwendung einer mechanischen Kraft der Kern-Mantel-Partikel eine „positive“ Opalstruktur als Templat gebildet.

35 Bei der mechanischen Krafteinwirkung kann es sich erfindungsgemäß um eine solche Krafteinwirkung handeln, die bei üblichen Verarbeitungsschritten von Polymeren erfolgt. In bevorzugten Varianten

- 13 -

der vorliegenden Erfindung erfolgt die mechanische Krafteinwirkung entweder:

- durch uniaxiales Pressen oder
- Krafteinwirkung während eines Spritzgußvorganges oder
- während eines Transferpressvorganges,
- während einer (Co-) Extrusion oder
- während eines Kalandriervorganges oder
- während eines Blasvorganges.

Erfolgt die Krafteinwirkung durch uniaxiales Pressen, so handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Formkörpern vorzugsweise um Filme.

Erfindungsgemäße Filme können dabei vorzugsweise auch durch Kalandrieren, Folienblasen oder Flachfolienextrusion hergestellt werden. Die verschiedenen Möglichkeiten der Verarbeitung von Polymeren unter Einwirkung mechanischer Kräfte sind dem Fachmann wohl bekannt und können beispielsweise dem Standardlehrbuch Adolf Franck, "Kunststoff-Kompendium"; Vogel-Verlag; 1996 entnommen werden. Die Verarbeitung von Kern-Mantel-Partikeln durch mechanische Krafteinwirkung, wie sie hier bevorzugt ist, ist im übrigen ausführlich in der Internationalen Patentanmeldung WO 2003025035 beschrieben.

In einer bevorzugten Variante der Herstellung erfindungsgemäßer Formkörper liegt die Temperatur bei der Herstellung mindestens 40°C, vorzugsweise mindestens 60°C oberhalb des Glaspunktes des Mantels der Kern-Mantel-Partikel. Es hat sich empirisch gezeigt, dass die Fließfähigkeit des Mantels in diesem Temperaturbereich den Anforderungen für eine wirtschaftliche Herstellung der Formkörper in besonderem Maße entspricht.

In einer ebenfalls bevorzugten Verfahrensvariante, die zu erfindungsgemäßen Formkörpern führt, werden die fließfähigen Kern-Mantel-Partikel unter Einwirkung der mechanischen Kraft auf eine Temperatur abgekühlt, bei welcher der Mantel nicht mehr fließfähig ist.

- 14 -

Werden Formkörper durch Spritzguß hergestellt, so ist es insbesondere bevorzugt, wenn die Entformung erst nach Abkühlung der Form mit dem darin enthaltenen Formteil erfolgt. In der technischen Durchführung ist es dabei vorteilhaft, wenn Formen mit großem Kühlkanalquerschnitt eingesetzt werden, da die Abkühlung dann in kürzerer Zeit erfolgen kann.

5 Es hat sich gezeigt, dass durch die Abkühlung in der Form die erfindungsgemäßen Farbeffekte deutlich intensiver werden. Es wird vermutet, dass es bei diesem gleichmäßigen Abkühlvorgang zu einer besseren Ausordnung der Kern-Mantel-Partikel zu dem Gitter kommt.

10 Dabei ist es insbesondere vorteilhaft, wenn die Form vor dem Einspritzvorgang aufgeheizt wurde.

15 Dabei können die erfindungsgemäßen Formkörper, wenn es technisch vorteilhaft ist, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Sie können der optimalen Einstellung der für die Anwendung und Verarbeitung gewünschten bzw. erforderlichen anwendungstechnischen Daten, bzw. Eigenschaften dienen. Beispiele für derartige Hilfs- und/oder Zusatzstoffe sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Biozide, Weichmacher, Filmbildungshilfsmittel,

20 Verlaufsmittel, Füllmittel, Schmelzhilfsmittel, Haftmittel, Trennmittel, Auftragshilfsmittel, Entformungshilfsmittel, Mittel zur Viskositätsmodifizierung, z. B. Verdicker.

25 Besonders empfehlenswert sind Zusätze von Filmbildungshilfsmitteln und Filmmodifizierungsmitteln auf der Basis von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{HO-C}_n\text{H}_{2n}\text{-O-(C}_n\text{H}_{2n}\text{-O)}_m\text{H}$ , worin n eine Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3, und m eine Zahl von 0 bis 500 ist. Die Zahl n kann innerhalb der Kette variieren und die verschiedenen Kettenglieder können in statistischer oder in blockweiser Verteilung eingebaut sein. Beispiele für derartige Hilfsmittel sind Ethylenglycol, Propylenglycol, Di-, Tri- und Tetraethylenglycol, Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, Polyethylenoxide, Polypropylenoxid und Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere mit Molgewichten bis ca. 15000 und statistischer oder blockartigen Verteilung der Ethylenoxid und Propylenoxid-Baugruppen.

- 15 -

Gegebenenfalls sind auch organische oder anorganische Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmittel, die beispielsweise die offene Zeit der Formulierung, d. h. die für ihren Auftrag auf Substrate zur Verfügung stehende Zeit, verlängern, Wachs oder Schmelzkleber als Additive möglich.

5

Gewünschtenfalls können den Formkörpern auch Stabilisatoren gegen UV-Strahlung und Wettereinflüsse zugesetzt werden. Hierzu eignen sich z. B. Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3'-diphenylacrylats, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, 10 Derivate des o-Hydroxyphenyl-benztriazols, Salicylsäureester, o-Hydroxyphenyl-s-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Auch diese Stoffe können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

10

Die Gesamtmenge der Hilfs- und/oder Zusatzstoffe beträgt bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bis zu 5 Gew.-% des Gewichts der Formkörper.

15

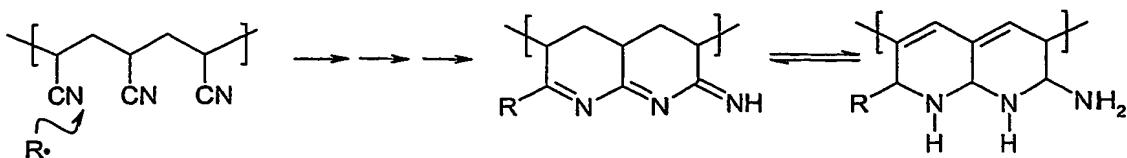
Die Entfernung der Kerne kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. In einem erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren erfolgt die Entfernung der Kerne durch thermischen Abbau unter Luftzutritt bei Temperaturen von mindestens 150°C, vorzugsweise von mindestens 200°C und insbesondere bevorzugt von mindestens 220°C. Dabei kann es bevorzugt sein, wenn die durch thermische Depolymerisierung gebildeten Monomere 20 und Oligomere destillativ abgetrennt werden. Die Produkte dieses 25 Verfahrensschrittes können selbst schon die Endprodukte im Sinne der vorliegenden Erfindung sein.

20

30 In diesem Fall kann die Carbon-Matrix am ehesten als Leiterpolymer-haltige Struktur beschrieben werden. Beim Einsatz von Acrylnitril-basierten Homo- oder Copolymeren wird angenommen, dass sich Polyimide beispielsweise nach folgendem Schema bilden:

35

- 16 -



5 Es kann erfindungsgemäß jedoch auch bevorzugt sein, wenn nach der thermischen Depolymerisation unter Luftzutritt oder an Stelle von dieser die Herstellung der Carbon-Matrix bei Temperaturen im Bereich von 700 bis 10

10 1200°C, vorzugsweise im Bereich 800 bis 1000°C unter Luftausschluss erfolgt. In diesem Fall wird die resultierende Carbon-Matrix eher als amorphes, teilkristallines oder kristallines Kohlenstoffmaterial, insbesondere als Graphit-artiges Kohlenstoffmaterial zu beschreiben sein.

15 20 Die Kavitäten der Formkörper können mit flüssigen oder gasförmigen Materialien imprägniert werden. Das Imprägnieren kann dabei beispielsweise in einer Einlagerung von Flüssigkristallen bestehen, wie sie beispielsweise in Ozaki et al., Adv. Mater. 2002, 14, 514 und Sato et al., J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 10950 beschrieben ist. Auch elektrooptische Polymere können in die Kavitäten eingelagert werden.

25 Durch die Imprägnierung mit solchen oder anderen Materialien lassen sich die optischen, elektrischen, akustischen und mechanischen Eigenschaften durch äußere Energiefelder beeinflussen. Insbesondere ist es möglich, mit einem äußeren Energiefeld diese Eigenschaften schaltbar zu gestalten, indem durch Entfernen des Feldes das System andere Eigenschaften als bei anliegendem Feld zeigt.

30 So ändert sich beispielsweise die Brechungsindexdifferenz zwischen Matrix und mit flüssigkristallinem Material gefüllten Poren, wenn die Flüssigkristalle in einem elektrischen Feld ausgerichtet werden. Damit wird die Reflexion bzw. Transmission bestimmter Wellenlängen elektrisch schaltbar und kann so für die optische Übertragung von Daten genutzt werden.

Durch eine lokal adressierbare Ansteuerung mit Hilfe des äußeren Feldes ist es möglich, auf diese Weise elektrooptische Vorrichtungen herzustellen. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Formkörper mit, 5 regelmäßig angeordneten Kavitäten zur Herstellung elektrooptischer Vorrichtungen und elektrooptische Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Formkörper sind daher weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem 10 Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), 15 Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdrillt nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdrillt nematische Struktur.

20 Die entsprechenden Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in 25 den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine 30 geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut 35 mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die

- 18 -

dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdrillt nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

5

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, relativ niedriger 10 Doppelbrechung, breiten nematischen Phasen, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.

10

15 Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

20

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
2. Dünnfilm-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

25

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

35

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektro-optischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphen Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

- 19 -

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

5

10

Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

15

Der Begriff MFK-Anzeigen umfasst hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

20

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformative Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten.

25

Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten.

30

Bei höher verdrillten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch

35

- 20 -

bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können bei Kombination mit jeweils geeigneten Flüssigkristall-Mischungen, die dem Fachmann bekannt sind, im Prinzip in elektrooptischen Anzeigen basierend auf allen beschriebenen Prinzipien eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Formkörper mit regelmäßig angeordneten Kavitäten eignen sich zum einen für die oben beschriebene Verwendung als photonisches Material, vorzugsweise mit der erwähnten Imprägnierung, zum anderen aber auch zur Herstellung von porösen Oberflächen, Membranen, Separatoren, Filtern und porösen Trägern.

Verwendbar sind diese Materialien beispielsweise auch in Wirbelschichtreaktoren als Sperrmembran oder Wirbelschicht. Eine andere Anwendung der hier beschriebenen Formkörper ist die Katalyse; die erfindungsgemäßen Formkörper können als Träger für Katalysatoren dienen. Auch der Einsatz in der Chromatographie als stationäre Phase gehört zu den erfindungsgemäßen Einsatzmöglichkeiten. Auch biologische und chemische Sensoren können unter Verwendung der erfindungsgemäß erhältlichen Formkörper mit regelmäßig angeordneten Kavitäten hergestellt werden, wenn die Poren durch geeignete Oberflächenbehandlung mit entsprechenden funktionellen Bestandteilen, wie Nachweisreagenzien, Antikörpern, Enzymsubstraten, DNA- oder RNA-Sequenzen oder Proteinen versehen werden.

Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit der Kern-Mantel-Partikel zu inversen Opalstrukturen ist es bevorzugt, wenn das Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel im Bereich von 5:1 bis 1:10, insbesondere im Bereich von 2:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt im Bereich 1,5:1 bis 1:2 liegt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Kern-Mantel-Partikel lassen sich nach verschiedenen Verfahren herstellen.

- 21 -

Eine bevorzugte Möglichkeit, die Partikel zu erhalten, ist ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln, durch a) Oberflächenbehandlung monodisperser Kerne, und b) Aufbringen des Mantels aus organischen Polymeren auf die behandelten Kerne.

5 In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird auf die Kerne eine vernetzte polymere Zwischenschicht, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation oder durch ATR-Polymerisation, aufgebracht, die vorzugsweise reaktive Zentren aufweist, an die der Mantel kovalent angebunden werden kann.

10 ATR-Polymerisation steht hier für Atomic Transfer Radicalic Polymerisation, wie sie beispielsweise in K. Matyjaszewski, Practical Atom Transfer Radical Polymerization, Polym. Mater. Sci. Eng. 2001, 84 beschrieben wird. Die Einkapselung anorganischer Materialien mittel

15 ATRP wird beispielsweise in T. Werne, T. E. Patten, Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/“Living“ Radical Polymerization from Surfaces, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7497-7505 und WO 00/11043 beschrieben. Die Durchführung sowohl dieser Methode als auch die Durchführung von Emulsionspolymerisationen sind dem Fachmann für Polymerherstellung geläufig und beispielsweise in den o.g. Literaturstellen beschrieben.

20

25 Das flüssige Reaktionsmedium, in dem die Polymerisationen oder Copolymerisationen ausgeführt werden können, besteht aus den bei Polymerisationen, insbesondere bei Verfahren der Emulsionspolymerisation, üblicherweise eingesetzten Lösungs-, Dispergier- oder

30 Verdünnungsmitteln. Hierbei wird die Auswahl so getroffen, dass die zur Homogenisierung der Kernpartikel und Mantel-Vorprodukte eingesetzten Emulgatoren eine ausreichende Wirksamkeit entfalten können. Günstig als flüssiges Reaktionsmedium zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind wässrige Medien, insbesondere Wasser.

35

- 22 -

Zur Auslösung der Polymerisation eignen sich beispielsweise Polymerisationsinitiatoren, die entweder thermisch oder photochemisch zerfallen, Radikale bilden, und so die Polymerisation auslösen. Dabei sind unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren solche bevorzugt, die zwischen 20 und 180 °C, insbesondere zwischen 20 und 5 80 °C zerfallen. Besonders bevorzugte Polymerisationsinitiatoren sind Peroxide, wie Dibenzoylperoxid Di-tert.-Butylperoxid, Perester, Percarbonate, Perketale, Hydroperoxide, aber auch anorganische Peroxide, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Salze der Peroxoschwefelsäure und Peroxodischwefelsäure, Azoverbindungen, Boralkylverbindungen sowie 10 homolytisch zerfallende Kohlenwasserstoffe. Die Initiatoren und/oder Photoinitiatoren, die je nach den Anforderungen an das polymerisierte Material in Mengen zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, bezogen auf die 15 polymerisierbaren Komponenten eingesetzt werden, können einzeln oder, zur Ausnutzung vorteilhafter synergistischer Effekte, in Kombination miteinander angewendet werden. Daneben kommen Redoxsysteme zur Anwendung, wie z.B. Salze der Peroxodischwefelsäure und Peroxoschwefelsäure in Kombination mit niedervalenten Schwefelverbindungen, im speziellen Ammoniumperoxodisulfat in Kombination mit 20 Natriumdithionit.

25 Auch für die Herstellung von Polykondensationsprodukten sind entsprechende Verfahren beschrieben worden. So ist es möglich, die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polykondensationsprodukten in inerten Flüssigkeiten zu dispergieren und, vorzugsweise unter Auskreisen niedermolekularer Reaktionsprodukte wie Wasser oder - z. B. 30 bei Einsatz von Dicarbonsäure-di-niederalkylestern zur Herstellung von Polyestern oder Polyamiden - niederen Alkanolen, zu kondensieren.

35 Polyadditionsprodukte werden analog durch Umsetzung durch Verbindungen erhalten, die mindestens zwei, vorzugsweise drei reaktive Gruppen wie z. B. Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat-, oder Isothiocyanat-

- 23 -

gruppen aufweisen, mit Verbindungen, die komplementäre reaktive Gruppen tragen. So reagieren Isocyanate beispielsweise mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten, während Epoxide mit diesen Komplementären zu Hydroxyethern bzw. Hydroxyaminen reagieren. Wie die Polykondensationen können auch Polyadditionsreaktionen vorteilhaft 5 in einem inerten Lösungs- oder Dispergiermittel ausgeführt werden.

Zur Herstellung der für diese Polymerisations-Polykondensations- oder 10 Polyadditionsverfahren benötigten stabilen Dispersionen werden in der Regel Dispergierhilfsmittel eingesetzt.

Als Dispergierhilfsmittel werden vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymerivate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymeriste aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetat-Gehalt, Zelluloseether, Gelatine, Blockcopolymere, modifizierte Stärke, niedermolekulare, carbon- und/oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerivate oder Mischungen 20 dieser Stoffe verwendet.

Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Restacetat-Gehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 39 Mol.-% und/oder 25 Vinylpyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymere mit einem Vinyl estergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Es können nichtionische oder auch ionische Emulgatoren, gegebenenfalls 30 auch als Mischung, verwendet werden. Bevorzugte Emulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte, längerkettige Alkanole oder Alkylphenole mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z. B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylenoxid) bzw. deren neutralisierte, sulfatierte, sulfonierte oder phosphatierte Derivate. Auch 35

- 24 -

neutralisierte Dialkylsulfobernsteinsäureester oder Alkyldiphenyloxid-disulfonate sind besonders gut geeignet.

5 Besonders vorteilhaft sind Kombinationen dieser Emulgatoren mit den oben genannten Schutzkolloiden, da mit ihnen besonders feinteilige Dispersionen erhalten werden.

10 Durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer und Einsatz geeigneter Katalysatorsysteme, die in bekannter Weise den Polymerisationsgrad beeinflussen, und die Auswahl der zu ihrer Herstellung eingesetzten Monomeren - nach Art und Mengenanteil - lassen sich gezielt die gewünschten Eigenschaftskombinationen der benötigten Polymeren einstellen. Dabei kann die 15 Teilchengröße beispielsweise über die Auswahl und Menge der Initiatoren und andere Parameter., wie die Reaktionstemperatur, eingestellt werden. Die entsprechende Einstellung dieser Parameter bereitet dem Fachmann auf dem Gebiet der Polymerisation keinerlei Schwierigkeiten.

20 Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt ist es, wenn das Aufbringen des Mantels aus organischen Polymeren durch Aufpropfung, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation oder ATR-Polymerisation erfolgt. Dabei lassen sich die oben beschriebenen Methoden und Monomere 25 entsprechend einsetzen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

30

35

- 25 -

### Beispiele

#### Herstellung der Kern-Mantel-Latices PMMA-PSAN<sub>50</sub> (Mantel aus 50 Gew.-% Styrol und 50 Gew.-% Acrylnitril)

5 In einer auf 4°C temperierten Vorlagen-Emulsion, bestehend aus 217 g Wasser, 0,4 g Allylmethacrylat (ALMA, Fa. MERCK), 3,6 g Methylmethacrylat (MMA, Fa. MERCK) und 20,5 mg Natriumdodecylsulfat (SDS, Fa. MERCK) werden 30 mg Natriumdithionit (SDTH, Fa. MERCK),  
10 gelöst in 5g Wasser, zugemischt.

Die Emulsion wird in einen auf 75°C temperierten 1-l-Doppelmantelrührkessel mit Rückflußkühler, Argongaseinleitung und Doppelpropellerrührer überführt.

15 Direkt nach dem Einfüllen der Emulsion wird die Reaktion durch Zugabe von 150 mg Ammoniumperoxodisulfat (APS, Fa. MERCK) und weiteren 30 mg Natriumdithionit (SDTH, Fa. MERCK), jeweils in 5g Wasser gelöst, gestartet.

20 Nach 20 min wird eine Monomeremulsion, bestehend aus 9,6 g ALMA (Fa. MERCK), 96 g MMA (Fa. MERCK), 0,35 g SDS (Fa. MERCK), 0,1 g KOH (Fa. MERCK) und 130 g Wasser über einen Zeitraum von 120 min kontinuierlich über eine Taumelkolbenpumpe zudosiert.

25 Der Reaktorinhalt wird 60 min ohne weitere Zugabe gerührt. Danach erfolgt eine Zugabe von 100 mg APS (Fa. MERCK), gelöst in 5 g Wasser.

Nach weiteren 10 min Rühren wird eine zweite Monomeremulsion, bestehend aus 60 g Styrol (Fa. MERCK), 60 g Acrylnitril, 0,33 g SDS (Fa. MERCK) und 120 g Wasser über einen Zeitraum von 160 min  
30 kontinuierlich über eine taumelkolbenpumpe zudosiert.

Zur nahezu vollständigen Abreaktion der Monomere wird anschließend noch 60 min gerührt.

35 Die Kern-Mantel-Partikel werden anschließend in 1l Methanol koaguliert, die Fällung durch Zugabe von 25 g konzentrierter wässriger

- 26 -

Kochsalzlösung vervollständigt, die Suspension mit 1 l dest. Wasser versetzt, abgenutscht und das polymere Koagulat bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops wird eine mittlere Teilchengröße der Partikel von 263 nm bestimmt.

5

### **Herstellung der Kern-Mantel-Latices PMMA-PSAN<sub>70</sub> (Mantel aus 30 wt-% Styrol und 70 wt-% Acrylnitril)**

10

Rezeptur siehe oben, mit den folgenden Abweichungen:

Die Vorlagen-Emulsion enthält 22 mg SDS (Fa. MERCK),

die zweite Monomerenemulsion besteht aus 36 g Styrol (Fa. MERCK), 84 g Acrylnitril, 120 g Wasser, 0,4 g SDS (Fa. MERCK) und 0,34 g Triton X405™.

20

### **Weiterverarbeitung des Koagulats in Filme**

Das Koagulat, bestehend aus PMMA-PSAN<sub>50</sub>-Latexpartikeln wird in einem DSM-Mikroextruder bei 220 °C in Stickstoffatmosphäre zu einem Polymerstrang verarbeitet, der in 5 mm lange Granulate zerschnitten wird.

25

Die Granulate werden zu Filmen verpresst.

Das Verpressen von jeweils 1 – 2 g Koagulat bzw. Granulat in Filme erfolgt bei folgenden Bedingungen in einer Collin 300 P-Laborpresse:

30

- Vorwärmen 5 min bei 180°C, drucklos;
- 3 min Pressen mit 1 bar bei 180°C;
- 3 min Pressen mit 150 bar bei 180°C;
- 10 min langsames Kühlen bei 150 bar, erreicht werden etwa 90°C;
- schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur, drucklos.

35

- 27 -

Die erhaltenen Filme haben eine Stärke von ca. 0,2 mm, weisen eine winkelabhängige, bei senkrechter Aufsicht gelb-grüne Farbe auf und sind zähelastisch.

5

### **Pyrolyse der Filme**

#### **Variante a:**

Die Filme werden in Luftatmosphäre bei 240°C im Muffelofen über 5 h 10 pyrolysiert.

Die pyrolysierten Filme haben eine schwarze Grundfarbe, der eine violette Reflektionsfarbe bei senkrechter Aufsicht überlagert ist. Letztere wird durch die invers opaline Struktur der Filme, die in der Figur 1 erkennbar ist, 15 verursacht. Die Poren im Film haben eine eher elliptische Gestalt, wie sie in der Figur 1 erkennbar ist.

#### **Variante b:**

Die Filme werden in Luftatmosphäre bei 200 °C über 2 Wochen 20 getempert. Die getemperten Filme, in denen die Polymerkerne noch vorhanden sind, haben eine braune Grundfarbe, der eine grüne Reflektionsfarbe bei senkrechter Aufsicht überlagert ist.

Die Filme werden anschließend in Luftatmosphäre bei 240°C im 25 Muffelofen über 5 h pyrolysiert.

Die pyrolysierten Filme haben eine schwarze Grundfarbe, der eine violette Reflektionsfarbe bei senkrechter Aufsicht überlagert ist. Die Poren im Film haben eine nahezu sphärische Gestalt.

30

35

- 28 -

### Verzeichnis der Figuren

Figur 1:

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme elliptischer Kavitäten  
eines bei 240°C über einen Zeitraum von 5 h pyrolysierten Filmes aus  
PMMA-PSAN<sub>70</sub>

5

10

15

20

25

30

35

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen aus einem abbaubaren Polymeren besteht und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und deren Mantel zu einer Carbon-Matrix pyrolysiert werden kann, zur Herstellung von Formkörpern mit regelmäßig angeordneten Kavitäten.  
5
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern aus einem Material besteht, das entweder nicht oder bei einer Temperatur oberhalb der Fließtemperatur des Mantelmaterials fließfähig wird.
- 15 3. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln das Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel im Bereich von 5:1 bis 1:10, insbesondere im Bereich von 2:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt im Bereich 1,5:1 bis 1:2 liegt.  
20
- 25 4. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel aus im wesentlichen unvernetzten organischen Polymeren besteht, die über eine zumindest teilweise vernetzte Zwischenschicht auf den Kern aufgepropft sind, wobei der Mantel vorzugsweise im wesentlichen aus Polyacrylnitril (PAN) oder Copolymeren, die Polyacrylnitril enthalten, wie Polystyrolacrylnitril (PSAN), gebildet wird.  
30
- 35 5. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Kern

- 30 -

im wesentlichen aus Poly(styrol) und Derivaten, wie Poly( $\alpha$ -methylstyrol) bzw. Poly(styrol)-derivate, die am aromatischen Ring Substituenten tragen, wie insbesondere teil- oder perfluorierte Derivaten, Poly(acrylat)- und Poly(methacrylat)-derivate sowie deren Estern, insbesondere bevorzugt Poly(methylmethacrylat), Poly(tert-butylmethacrylat), Poly(methylmethacrylat), Poly(n-butylmethacrylat) oder Poly(cyclohexylmethacrylat), bzw. Copolymeren dieser Polymere mit anderen abbaubaren Polymeren, wie vorzugsweise Styrol-Ethylacrylat-Copolymeren oder Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Copolymeren, und Polyolefinen, Polyolefinoxiden, Polyethylenterephthalat, Polyformaldehyd, Polyamiden, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol oder Copolymeren dieser Polymere aufgebaut ist.

15

6. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 50 – 800 nm, bevorzugt im Bereich von 100 – 600 nm und besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 450 nm aufweisen.

20

7. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Formkörpern um Filme handelt.

25

8. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit regelmäßig angeordneten Kavitäten, dadurch gekennzeichnet, dass Kern-Mantel-Partikel, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen aus einem abbaubaren Polymeren besteht und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und deren Mantel zu einer Carbon-Matrix pyrolysiert werden kann, unter Anwendung einer mechanischen Kraft und erhöhter Temperatur zu

30

35

- 31 -

Formkörpern (Templaten), vorzugsweise Filmen verarbeitet werden und anschließend bei erhöhter Temperatur die Kerne durch Abbau entfernt werden und gleichzeitig der Mantel zu einer Carbon-Matrix zersetzt wird.

5        9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Anwendung einer mechanischen Kraft durch uniaxiales Pressen oder während eines Spritzgußvorganges oder während eines Transferpressvorganges oder während einer (Co-) Extrusion oder

10      während eines Kalandriervorganges oder während eines Blasvorganges erfolgt.

15      10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der Kerne durch thermischen Abbau, vorzugsweise unter Luftzutritt bei Temperaturen von mindestens 150°C, vorzugsweise von mindestens 200°C und insbesondere bevorzugt von mindestens 220°C erfolgt.

20      11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der Kerne durch Abbau mittels UV-Strahlung erfolgt.

25      12. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt die Matrix vorkondensiert wird und die Kerne erst in einem zweiten nachfolgenden Schritt entfernt werden.

30      13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der Kerne vor oder gleichzeitig mit der Kondensation der Matrix erfolgt.

- 32 -

14. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Carbon-Matrix bei Temperaturen im Bereich von 700 bis 1200°C, vorzugsweise im Bereich 800 bis 1000°C unter Luftausschluss erfolgt.

5

15. Formkörper mit regelmäßig angeordneten Kavitäten, die in eine Carbon-Matrix eingebettet sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper erhältlich sind nach einem Verfahren bei dem Kern-Mantel-Partikel, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen aus einem abbaubaren Polymeren besteht und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und deren Mantel zu einer Carbon-Matrix pyrolysiert werden kann, unter Anwendung einer mechanischen Kraft und erhöhter Temperatur zu Formkörpern (Templaten), vorzugsweise Filmen verarbeitet werden und anschließend bei erhöhter Temperatur die Kerne durch thermischen Abbau entfernt werden und gleichzeitig der Mantel zu einer Carbon-Matrix zersetzt wird.

10

16. Formkörper mit regelmäßig angeordneten Kavitäten, die in eine Carbon-Matrix eingebettet sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Formkörper ausgerichtete ellipsoide Kavitäten aufweisen.

15

17. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Kavitäten eine mittleren Durchmesser im Bereich von etwa 50 – 500 nm, bevorzugt im Bereich von 100 – 500 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 280 nm aufweisen.

20

18. Verwendung von Formkörpern nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17 und/oder von Formkörpern hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 14 als photonisches Material.

25

- 33 -

19. Verwendung von Formkörpern nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17 und/oder von Formkörpern hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 14 zur Herstellung elektrooptischer Vorrichtungen.

5

20. Elektrooptische Vorrichtung enthaltend Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17 und/oder von Formkörpern hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 14.

10

15

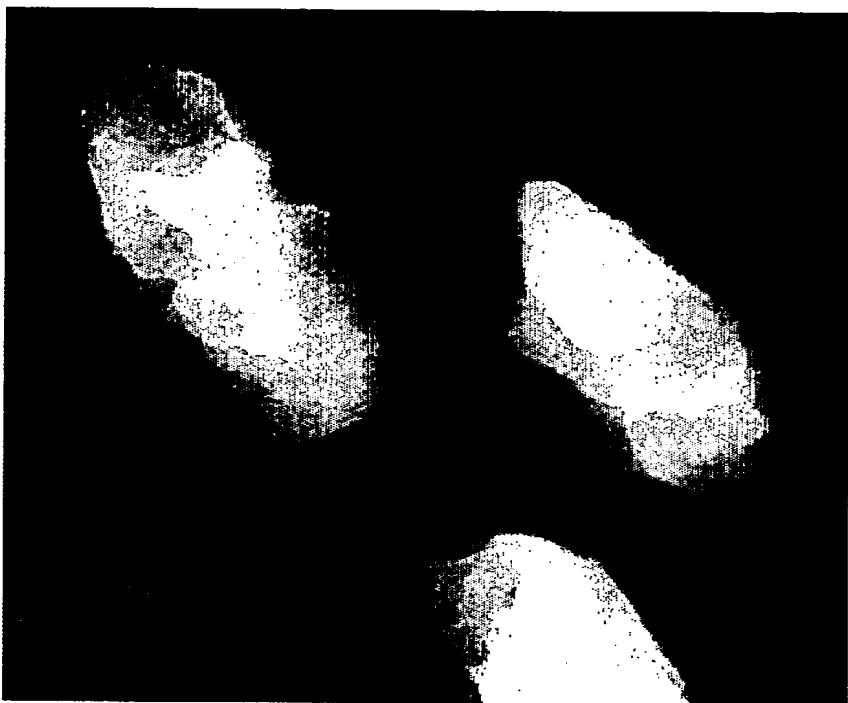
20

25

30

35

Fig. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Final Application No  
For, LP2004/012677

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F265/04 C04B35/524 C04B38/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**IPC 7 C08F C04B**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

#### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102 28 228 A1 (MERCK PATENT GMBH) 3 April 2003 (2003-04-03) cited in the application examples 1,2,3a,3b,4 -----	1-20
T	ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1985, XP002319612 Band 1 "A to Amorphous Polymers", "Acrylic and Methacrylic Ester Polymers", Seite 265, "Thermal stability" -----	1-20
T	ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1985, XP002319613 Band 16 "Styrene Polymers to Toys", "Styrene Polymers", Seiten 180-186 "Degradation" -----	1-20
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

◦ Special categories of cited documents:

- **A** document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- **E** earlier document but published on or after the International filing date
- **L** document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- **O** document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- **P** document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled

•8• document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 March 2005	17/03/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Sala, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP2004/012677

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SATO ET AL.: J.AM.CHEM.SOC., vol. 124, 2002, pages 10950-10951, XP002319614 cited in the application -----	
A	DE 22 43 065 A1 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY, TOKIO) 8 March 1973 (1973-03-08) claim 1 -----	1-20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int'l Application No  
 PCT/EP2004/012677

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10228228	A1 03-04-2003	BR	0212478 A	24-08-2004
		CA	2459749 A1	27-03-2003
		WO	03025035 A2	27-03-2003
		EP	1425322 A2	09-06-2004
		EP	1469020 A1	20-10-2004
		US	2004253443 A1	16-12-2004
DE 2243065	A1 08-03-1973	JP	48032791 A	02-05-1973
		JP	50029837 B	26-09-1975
		BE	788281 A1	18-12-1972
		CH	564421 A5	31-07-1975
		DD	101295 A5	05-11-1973
		FR	2151055 A1	13-04-1973
		GB	1409542 A	08-10-1975
		IT	965120 B	31-01-1974
		NL	7211782 A	05-03-1973
		US	4025689 A	24-05-1977

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/012677

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F265/04 C04B35/524 C04B38/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C08F C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 28 228 A1 (MERCK PATENT GMBH) 3. April 2003 (2003-04-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2,3a,3b,4	1-20
T	ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1985, XP002319612 Band 1 "A to Amorphous Polymers", "Acrylic and Methacrylic Ester Polymers", Seite 265, "Thermal stability"	1-20
T	ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1985, XP002319613 Band 16 "Styrene Polymers to Toys", "Styrene Polymers", Seiten 180-186 "Degradation"	1-20

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

1. März 2005

17/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sala, P

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

## Irreguläres Aktenzeichen

PC1/EP2004/012677

#### C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SATO ET AL.: J.AM.CHEM.SOC., Bd. 124, 2002, Seiten 10950-10951, XP002319614 in der Anmeldung erwähnt -----	
A	DE 22 43 065 A1 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY, TOKIO) 8. März 1973 (1973-03-08) Anspruch 1 -----	1-20

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

 Int. Aktenzeichen  
**PCT/EP2004/012677**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10228228	A1 03-04-2003	BR	0212478 A	24-08-2004
		CA	2459749 A1	27-03-2003
		WO	03025035 A2	27-03-2003
		EP	1425322 A2	09-06-2004
		EP	1469020 A1	20-10-2004
		US	2004253443 A1	16-12-2004
DE 2243065	A1 08-03-1973	JP	48032791 A	02-05-1973
		JP	50029837 B	26-09-1975
		BE	788281 A1	18-12-1972
		CH	564421 A5	31-07-1975
		DD	101295 A5	05-11-1973
		FR	2151055 A1	13-04-1973
		GB	1409542 A	08-10-1975
		IT	965120 B	31-01-1974
		NL	7211782 A	05-03-1973
		US	4025689 A	24-05-1977